

**Bibliographic Information**

**Crosslinking method for butyl rubber.** Mori, Kyoshi; Akyama, Takeshi; Tsunoda, Hide; Keuin, Odonneru. (Japan Synthetic Rubber Co Ltd, Japan; Nippon Buchiru Kk; Exxon Chemical Patents Inc). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1994), 8 pp. CODEN: JKXXAF JP 06172547 A2 19940621 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 92-229406 19920806. CAN 121:257669 AN 1994:657669 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 06172547	A2	19940621	JP 1992-229406	19920806
JP 3197068	B2	20010813		

Priority Application

JP 1992-229406	19920806
----------------	----------

**Abstract**

Butyl rubber compns. are easily crosslinked in the presence of org. peroxides, and polyfunctional monomers contg. electron-withdrawing groups to form antiaging products. A JSR Butyl 268 compn. contg. 2 phr Perkadox 14 and 2 phr Acryester EDMA was vulcanized at 170° to give a product with tensile strength 124 kg/cm<sup>2</sup> and elongation 280% initially and 121 and 280, resp., after 100 h at 150°.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172547

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24	C E Q Z	9268-4F		
// C 0 8 L 9:00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-229406

(22) 出願日 平成4年(1992)8月6日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 392025054

日本ブチル株式会社

神奈川県川崎市川崎区浮島町10番3号

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブチルゴムの架橋方法

(57) 【要約】

【目的】 新規な架橋系によって、耐熱性に優れた架橋ブチルゴムを得ることができるブチルゴムの架橋方法を提供することにある。

【構成】 本発明のブチルゴムの架橋方法は、有機過酸化物と、電子吸引基を含有する多官能性モノマーとの存在下で、未架橋ブチルゴムの架橋反応を行わせることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機過酸化物と、電子吸引基を含有する多官能性モノマーとの存在下で、未架橋ブチルゴムの架橋反応を行わせることを特徴とするブチルゴムの架橋方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ブチルゴムの架橋方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ブチルゴム（IIR）は、イソブチレンと少量のイソプレンとを共重合させて得られる不飽和度の小さいゴムであり、気体透過性が小さく、化学的に安定で耐熱性等に優れたゴムである。一方、ブチルゴムは、架橋速度が遅くて十分な架橋特性を有するものではなく、また、適用できる架橋方法にも制限がある。

【0003】 従来、ブチルゴムの架橋方法としては、架橋剤として硫黄を用いる硫黄架橋、キノンジオキシムを用いるキノイド架橋、フェノール樹脂を用いる樹脂架橋などが知られている。しかし、硫黄架橋を行うためには、高温で長時間の加熱が必要であり、架橋ブチルゴムの生産効率の点から好ましいものではない。また、加硫促進剤などが併用された複雑な架橋系を用いるために、ブリードやブルーミングが生じやすい、という欠点を有している。また、キノイド架橋においては、キノイドを活性化させるための酸化剤として、通常、鉛丹（ $Pb_3O_4$ ）が用いられる。この鉛丹は、人体に有害な化合物であるため、キノイド架橋は環境衛生上の問題がある。更に、キノイド架橋により得られた架橋ブチルゴムは、その耐熱性が十分に高いものではない。また、樹脂架橋においては、架橋反応の反応速度が著しく遅いものであるため、高温で長時間の加熱が必要であり、架橋ブチルゴムの生産効率の点から好ましいものではない。更に、樹脂架橋により得られるブチルゴム製品は、完全に架橋されていない状態で製品化されるのが実情であり、従って、当該ブチルゴム製品の使用中に架橋反応が進行し、その物性が大きく変化する、などの問題がある。

【0004】 なお、ジエン系ゴム等の架橋方法として好適な有機過酸化物架橋は、ブチルゴムの架橋方法としては用いられていない。これは、架橋剤である有機過酸化物によってイソブチレン構造の一部が分解され、架橋反応が進行しないからである。従って、有機過酸化物架橋では架橋ブチルゴムを得ることができず、当該ブチルゴムは、その主鎖が切断されて軟化してしまう。

【0005】 一方、架橋特性が改善され、有機過酸化物架橋が可能である特殊なブチルゴムとして、ハロゲン化ブチルゴム、部分架橋ブチルゴム、共役ジエンブチルゴムが知られている。ハロゲン化ブチルゴムは、通常のブチルゴム（IIR）に比べて架橋速度が速いものであり、具体的には、塩素化ブチルゴム（CIIR）や臭素

化ブチルゴム（BIIR）などが知られている。しかし、ハロゲン化ブチルゴムは高価であり、また、ハロゲン化ブチルゴムの金属との複合材料に用いた場合、含有されたハロゲンにより金属部分の腐食を招くなどの問題がある。部分架橋ブチルゴムとしては、例えば、ジビニルベンゼンを用いて部分架橋したブチルゴム「XL-10000」（ポリサーインターナショナル社製）が市販されている。また、部分架橋ブチルゴムの架橋方法として、有機過酸化物と、多官能性モノマーと、共加硫剤である硫黄との存在下で架橋する方法が紹介されている（特開平2-192940号公報参照）。しかし、部分架橋ブチルゴムは、その部分架橋構造によってポリマーの腰が相当に強く加工性が著しく劣るものであり、種々の用途に用いることができない。共役ジエンブチルゴムは、共役ジエンが導入されているので、有機過酸化物架橋も可能である。しかし、当該共役ジエンブチルゴムは、その合成が困難であるため市販されるに至っていない。このように、上記の特殊なブチルゴムにおいては、架橋特性がある程度改善されているものの、各々新たな問題点を有している。従って、イソブチレン-イソプレン共重合体である通常のブチルゴム（IIR）の架橋方法について、その改良が望まれている。

【0006】 斯かるブチルゴム（IIR）の架橋方法として、少なくともキノイド、有機過酸化物、アクリルモノマーの三者を共存させて架橋反応を行わせる方法が紹介されている（特開昭62-74934号公報参照）。しかし、この方法においては、キノイドが併用されていることから鉛丹の使用が不可欠となり、環境衛生上の問題が依然として残る。また、この方法によって架橋されたブチルゴムは十分な耐熱性を有するものとならない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 一方、最近において、自動車部品、ホース類、電線、電気部品、電気部品の封止材などの分野に用いられるブチルゴムには、150℃程度の高い耐熱性が要求されている。しかしながら、従来公知の架橋方法により得られた架橋ブチルゴムは、その耐熱性が120℃程度に止まるものであり、斯かる要求を十分に満足できるものではなかった。

【0008】 本発明は、以上のような事情に基いてなされたものであって、その目的は、新規な架橋系によって、耐熱性に優れた架橋ブチルゴムを得ることができるブチルゴムの架橋方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ブチルゴムの架橋剤として従来適用されていなかった有機過酸化物と共に、特定の分子構造を有する多官能性モノマーを用いることにより、未架橋ブチルゴムの過酸化物架橋が可能となり、しかも、得られる架橋ブチルゴムの耐熱性が、従来の架橋方法によるものに比べて格段に向上することを見出し、斯かる知見に基いて本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明のブチルゴムの架橋方法は、有機過酸化物と、電子吸引基を含有する多官能性モノマー（以下、「吸引基含有多官能性モノマー」ともいう）との存在下で、未架橋ブチルゴムの架橋反応を行わせることを特徴とする。

【0011】以下、本発明の方法について詳細に説明する。なお、本明細書において、架橋反応に供される「未架橋ブチルゴム」とは、イソプレン-イソプレン共重合体よりなる通常のブチルゴム（IIR）をいう。このブチルゴム（IIR）は、従来において、有機過酸化物架橋が適用できないとされていたものである。

【0012】本発明の架橋方法は、新規な架橋系、すなわち、有機過酸化物と吸引基含有多官能性モノマーとからなり、硫黄、キノイド、フェノール樹脂などを併用しない架橋系を用いて行われる。

【0013】本発明の方法に用いられる有機過酸化物は、通常、エチレン-プロピレンゴム（EPM）やジエン系ゴムの架橋に好適に用いられる架橋剤であるが、本発明によって、ブチルゴムの架橋にも適用することが可能となった。斯かる有機過酸化物としては特に限定されるものではなく、例えばケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類などを好適に用いることができる。具体的には、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス-*t*-ブチルパーオキシバレート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキシン-3、*t*-ブチルパーオキシクメンなどを挙げることができる。

【0014】有機過酸化物の配合量としては、未架橋ブチルゴム100重量部に対して0.001~20重量部であることが好ましく、更に好ましくは0.001~10重量部とされる。有機過酸化物の配合量が0.001重量部未満では、十分に架橋されたブチルゴムを得ることができず、一方、この配合量が20重量部を超えると、過剰の有機過酸化物によりイソプレン構造の分解が促進され、架橋反応の進行が阻害される傾向がある。

【0015】本発明の方法に用いられる吸引基含有多官能性モノマーは、その分子構造中に電子吸引基を含有するものである。

【0016】斯かる電子吸引基としては、例えば-NO<sub>2</sub>、-CN、-COR（Rはアルキル類を表す。以下において同じ）、-CONR、-COORなどの基を挙げることができる。

【0017】また、電子吸引基は、吸引基含有多官能性

モノマーにおける官能性の炭素-炭素二重結合（以下「官能性二重結合」という）の近傍にあることが好ましく、特に、官能性二重結合を構成する炭素原子に直接結合していることが好ましい。なお、吸引基含有多官能性モノマーにおいて、官能性二重結合の数としては2以上であればよいが、当該官能性二重結合の数が多いほど反応性が高くなるので好ましい。

【0018】斯かる吸引基含有多官能性モノマーとしては、例えばアクリルエステル類、メタクリルエステル類、マレイミド類などを挙げることができ、具体的な化合物としては、例えばエチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、N', N'-*m*-フェニレンジマレイミド、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、N', N'-*m*-フェニレンジアクリルアミド等を例示することができる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0019】吸引基含有多官能性モノマーの配合量は、有機過酸化物の配合量によっても異なるが、未架橋ブチルゴム100重量部に対して0.01~50重量部であることが好ましく、更に好ましくは1~30重量部とされる。吸引基含有多官能性モノマーの配合量が0.01重量部未満では、有機過酸化物によりイソプレン構造の分解が促進され、架橋反応の進行が阻害される傾向がある。一方、この配合量が50重量部を超えると、得られる架橋ブチルゴム中に未反応のモノマーが残存して、ブルームやブリードの原因となりやすい。

【0020】本発明の架橋方法において、有機過酸化物および吸引基含有多官能性モノマーと共に、電子供与基を含有する多官能性モノマー（以下「供与基含有多官能性モノマー」という）を併用して架橋系を構成してもよい。供与基含有多官能性モノマーを併用することにより、未架橋ブチルゴムの架橋反応性を一層向上させることができる。これは、吸引基含有多官能性モノマーと供与基含有多官能性モノマーとの反応性が高まり、架橋反応が速やかに進行するためと考えられる。

【0021】本発明において、未架橋ブチルゴムの配合物には、有機過酸化物と、吸引基含有多官能性モノマーを含む架橋系が必須成分として含まれるが、これら以外に、各種配合薬品や充填剤など通常のゴム用配合剤が含まれていてもよい。また、共架橋性を著しく低下させない範囲内において、有機過酸化物架橋が可能である他のゴム材料や樹脂類などが配合物に含まれていてもよい。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【0023】〔配合例1～5〕表1に示す配合処方に従って、配合物1～5を調製した。各配合物の調製は、未架橋ゴムと、カーボンブラック「ダイヤブラックH」（三菱化成（株）製）と、ステアリン酸「ルナック30」（花王（株）製）とを、容量1.7リットルのバンパリーミキサーを用いて混練し、得られた混合物に、有機過酸化物と、多官能性モノマーとを添加して、10インチのテストロール機を用いて混練することにより行った。

【0024】なお、有機過酸化物、吸引基含有多官能性モノマーおよび吸引基含有多官能性モノマーとしては、以下のものを用いた。

<有機過酸化物A>

「パーヘキサ25B」（日本油脂（株）製）

<有機過酸化物B>

「パーカドックス14」（化薬ヌーリー（株）製）

\*

\*<吸引基含有多官能性モノマー①>

エチレンジメタクリレート（電子吸引基としてエステル基を含有）「アクリルエステルEDMA」（三菱レーヨン（株）製）

<吸引基含有多官能性モノマー②>

トリメチロールプロパントリアクリレート（電子吸引基としてエステル基を含有）「NKエステルA-TMP T」（新中村化学工業（株）製）

<吸引基含有多官能性モノマー③>

N, N' -m-フェニレンジマレイミド（電子吸引基としてイミド基を含有）「バルノックPM」（大内新興化学（株）製）

<供与基含有多官能性モノマー>

トリアリルイソシアヌレート「TAIC」（日本化成（株）製）

【0025】

〔表1〕

（単位：「重量部」）

		配合物 1	配合物 2	配合物 3	配合物 4	配合物 5
未架橋 ゴム	IIR「ブチル268」 （日本ブチル（株）製）	100	100	100	100	80
	EPM「EP11」 （日本合成ゴム（株）製）	—	—	—	—	20
カーボンブラック		90	90	90	90	90
ステアリン酸		1	1	1	1	1
有機過酸化物A		2	—	2	2	2
有機過酸化物B		—	2	—	—	—
吸引基含有多官能性モノマー①		2	2	—	—	—
吸引基含有多官能性モノマー②		—	—	2	—	2
吸引基含有多官能性モノマー③		—	—	—	2	—
供与基含有多官能性モノマー		—	—	—	2	—

【0026】〔比較配合例1～2〕表2に示す配合処方に従って、比較配合物1～2を調製した。各配合物の調製は、未架橋ブチルゴムと、カーボンブラック「ダイヤブラックH」と、ステアリン酸「ルナック30」とを、容量1.7リットルのバンパリーミキサーを用いて混練し、得られた混合物に、有機過酸化物を添加して、10インチのテストロール機を用いて混練することにより行った。

【0027】〔比較配合例3～4〕表2に示す配合処方

に従って、比較配合物3～4を調製した。各配合物の調製は、未架橋ゴムと、カーボンブラック「ダイヤブラックH」と、ステアリン酸「ルナック30」とを、容量1.7リットルのバンパリーミキサーを用いて混練し、得られた混合物に、有機過酸化物と、供与基含有多官能性モノマー「TAIC」とを添加して、10インチのテストロール機を用いて混練することにより行った。

【0028】

〔表2〕

(単位:「重量部」)

		比較 配合物 1	比較 配合物 2	比較 配合物 3	比較 配合物 4
未 架 橋 ゴ ム	IIR「ブチル268」 (日本ブチル(株)製)	100	100	100	80
	EPM「EP11」 (日本合成ゴム(株)製)	—	—	—	20
カーボンブラック		90	90	90	90
ステアリン酸		1	1	1	1
有機過酸化化物A		2	—	2	—
有機過酸化化物B		—	2	—	2
供与基含有多官能性モノマー		—	—	2	2

【0029】＜実験例1：架橋曲線の測定＞上記によつて得られた配合物1～5および比較配合物1～4の各々について、加硫試験機「JSRキュラストメーターIII型」を用い、振幅角度 $\pm 3^\circ$ 、温度 $170^\circ\text{C}$ の条件下で、架橋曲線（時間—トルク）の測定を行った。結果を図1に示す。

【0030】図1に示すように、配合物1～3においては、時間と共にトルクが上昇し、架橋反応が進行していることが理解される。また、吸引性基含有多官能性モノマーと共に供与基含有多官能性モノマーが併用された配合物4、EPMがブレンドされた配合物5においても、それぞれ、良好な架橋曲線を示している。更に、配合物\*

\*1～5は、初期のトルクが低く、配合物の腰が弱くて加工性に優れていることが理解される。

【0031】これに対して、有機過酸化化物のみを架橋系として用いた比較配合物1～2、有機過酸化化物と供与基含有多官能性モノマーとを併用した比較配合物3～4においては、時間と共にトルクが下降し軟化を生じている。従って、これらの架橋系を用いた場合においては、イソプレン構造の分解が促進され、架橋反応が進行しないことが理解される。

【0032】〔比較配合例5〕以下に示す配合処方に従って、比較配合物5を調製した。

IIR「ブチル268」(日本ブチル(株)製) … 100 重量部  
「ダイヤブラックH」(三菱化成(株)製) … 90 重量部  
ステアリン酸「ルナック30」(花王(株)製) … 1 重量部  
硫黄 … 1 重量部  
加硫促進剤「TT」(大内新興化学(株)製) … 1 重量部  
加硫促進剤「M」(大内新興化学(株)製) … 0.5 重量部

【0033】〔比較配合例6〕以下に示す配合処方に従って、比較配合物6を調製した。

IIR「ブチル268」(日本ブチル(株)製) … 100 重量部  
「ダイヤブラックH」(三菱化成(株)製) … 90 重量部  
ステアリン酸「ルナック30」(花王(株)製) … 1 重量部  
鉛丹 … 6 重量部  
2-ジプロピルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-4, 6-ジチオール  
(トリアジン) … 1 重量部  
p-キノンジオキシム(キノイド) … 2 重量部  
1, 1-ビス-4-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサ  
ン(有機過酸化化物) … 5 重量部  
エチリデントリアクリレート(アクリルモノマー) … 10 重量部

【0034】〔比較配合例7〕以下に示す配合処方に従って、比較配合物7を調製した。

部分架橋ブチルゴム「XL10000」  
(ポリサーインターナショナル社製) … 100 重量部  
「ダイヤブラックH」(三菱化成(株)製) … 90 重量部  
ステアリン酸「ルナック30」(花王(株)製) … 1 重量部  
硫黄 … 0.3 重量部

1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキ  
 サン (有機過酸化物) ... 2 重量部  
 トリメチロールプロパントリメタクリレート「ライトエステルTMP」  
 (共栄社油脂化学工業 (株) 製) ... 5 重量部

【0035】〔実施例1～5〕配合物1～5の各々について、プレス加硫装置により、温度160℃で20分間の架橋反応を行わせて、厚さ2mmのシートを作製した。

【0036】〔比較例〕比較配合物5～6の各々について、プレス加硫装置により、温度160℃で20分間の架橋反応を行わせて、厚さ2mmのシートを作製した。なお、比較配合物7は、混練の際にテストロール機に巻きつかず、シートを作製することができなかった。

【0037】＜実験例II：熱老化試験＞上記実施例および比較例で得られた各シートからタンベル試験片を作製し、初期および熱老化後における物性（引張強さT<sub>b</sub>、破断時の伸びE<sub>b</sub>、JIS-A型硬度計による硬さH<sub>a</sub>）を測定した。ここで、熱老化条件は150℃で100時間とした。結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

配 合 物	実 施 例	比 較 例	
		比較配合物5	比較配合物6
T <sub>b</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	実施例1	124	142
E <sub>b</sub> (%)	2	280	270
H <sub>a</sub>	3	77	77
T <sub>b</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	4	124	150
E <sub>b</sub> (%)	5	280	260
H <sub>a</sub>	6	76	78
初期物性		78	82
熱老化後における物性		79	軟化して切断され測定不能

【0039】表3の結果から明らかなように、実施例1～5により得られた架橋ブチルゴムは、初期物性は勿論のこと、熱老化後においても良好な物性を保持しており、優れた耐熱性を有するものである。このような優れた耐熱性が発現される理由は、有機過酸化物を用いた架橋であるため、得られる架橋ブチルゴムの架橋点が「炭素-炭素結合」となっているからであると考えられる。これに対して、硫黄架橋により得られた架橋ブチルゴム（比較配合物5）は、熱老化後において軟化して切断され、耐熱性が極めて低いものであった。また、キノイ

ド、有機過酸化物およびアクリルモノマーの共存下で架橋反応を行って得られた架橋ブチルゴム（比較配合物6）は、十分な初期物性を有するものでなく、また、熱老化後における物性も大きく低下しており、十分な耐熱性を有するものではなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明の架橋方法によれば、新規な架橋系によって、未架橋ブチルゴムの架橋反応が安定して行われる。また、有機過酸化物によって架橋されるので、得られる架橋ブチルゴムは、その架橋点が「炭素-炭素 10 結合」となり、従来の架橋ブチルゴムに比べて、耐熱性が格段に向上する。更に、従来公知の架橋方法に比べて、以下の点で優れている。

（1）吸引基含有多官能性モノマーの重合により、得られる架橋ブチルゴムの諸物性が向上する。

（2）硫黄架橋のように、複雑な加硫系（加硫剤、加硫促進剤等）を用いることがないので、ブルームやブリードが生じることはない。

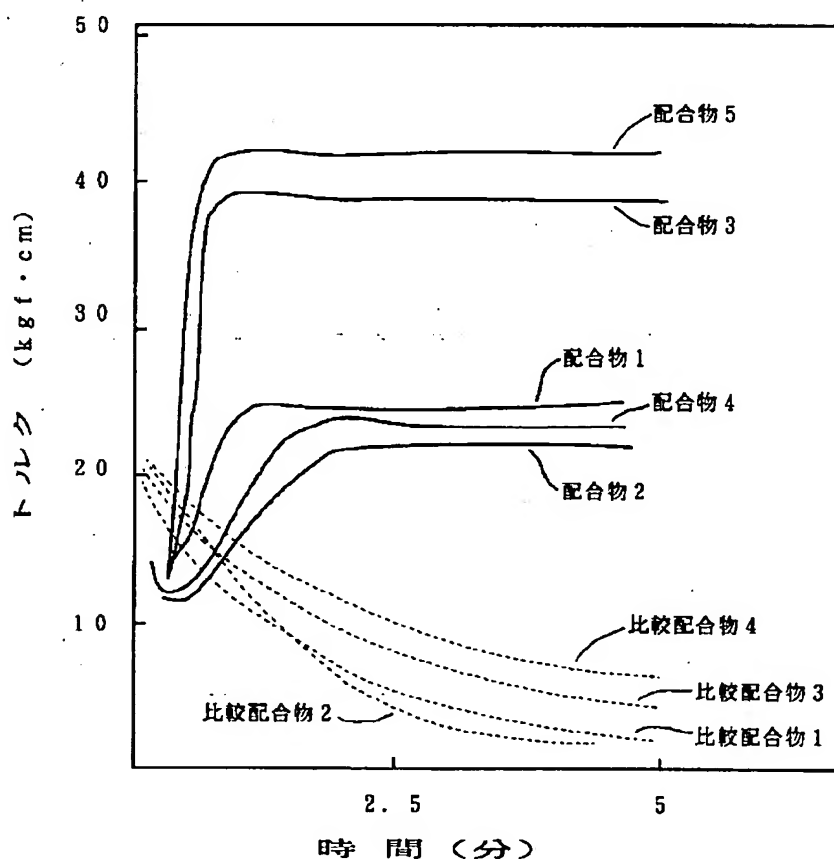
（3）キノイド架橋のように、人体に有害な鉛丹を使用する必要がないので、環境衛生上も好ましい。

【0041】本発明の架橋方法によって得られた架橋ブチルゴムは、タイヤチューブ、自動車部品、キュアリングバック類、薬栓、ホース類、電線、電気部品、電気部品の封止材などに広く使用でき、特に、150℃程度の高い耐熱性が要求される用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】配合物1～5および比較配合物1～4の各々について、加硫試験機により測定された架橋曲線を示す曲線図である。

【図1】





## フロントページの続き

(71)出願人 390019596

、 エクソン・ケミカル・パテント・インコー  
ポレイテッドEXXON CHEMICAL PATE  
NTS INCORPORATEDアメリカ合衆国ニュージャージー州リンデ  
ン、イースト・リンデン・アベニュー1900

(72)発明者 森 清

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 秋山 健

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 角田 秀

神奈川県川崎市川崎区浮島町10番3号 日  
本ブチル株式会社内

(72)発明者 ケヴィン オドンネル

神奈川県横浜市鶴見区安善町2丁目1番地